

**ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPING TONER, RESIN FOR TONER, AND IMAGE FORMING METHOD**

Patent Number: JP2000137350  
Publication date: 2000-05-16  
Inventor(s): SUZUKI KOSUKE; KURAMOTO SHINICHI; YAMASHITA YUJI; KINOSHITA NOBUTAKA; IGARASHI MASATO; HASEGAWA HISAMI  
Applicant(s): RICOH CO LTD  
Requested Patent: JP2000137350  
Application Number: JP19980310654 19981030  
Priority Number (s):  
IPC Classification: G03G9/087; G03G5/06  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a toner which does not produce image defects even when the toner is stored for a long time in contact with a photoreceptor in a high temp. and high humidity environment, and to obtain a toner resin and an image forming method.

**SOLUTION:** This toner used for electrophotographic development consists of a resin and additives. When 100 g of the component resin of the toner is put in 100 g of a methanol aq. soln. consisting of 90 wt.% water and 10 wt.% methanol, boiled for 10 min and then allowed to stand, the concn. of phenol compds. in the soln. has to stay  $\leq 10$  ppm. The phenol compd. is a bis-phenol A.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-137350  
(P2000-137350A)

(43) 公開日 平成12年5月16日 (2000.5.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ページ数	ページ数	ページ数
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	9/08	3 2 1	2 H 0 0 5
	5/06		5/06		2 H 0 6 8
			9/08	3 3 1	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平10-310654	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成10年10月30日 (1998. 10. 30)	(72) 発明者	鈴木 浩介 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	倉本 信一 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(74) 代理人	100078994 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用トナー及び樹脂及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 高温、高湿環境下で、トナーと感光体が接触した状態で長時間保持されても、画像欠陥が発生しないトナー、トナー用樹脂および画像形成方法を提供する。

【解決手段】 樹脂と添加剤から構成されるトナー、あるいはその構成樹脂の100gを水90wt%、メタノール10wt%のメタノール水溶液100gに投入し、10分間煮沸し放置した後、溶液中のフェノール化合物が10ppm以下であるものを電子写真現像に用いる。フェノール化合物はビスフェノールAである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 感光体上に静電潜像を形成し、該潜像を顕像化するための、少なくとも樹脂と添加剤から構成されるトナーであって、そのトナー100gをメタノールの10wt%水溶液100gに投入して、10分間煮沸し放置した後の溶液中のフェノール化合物が10ppm以下であることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項2】 フェノール化合物がビスフェノールAである請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項3】 感光体上に静電潜像を形成し、該潜像を顕像化するための少なくとも樹脂と添加剤から構成されるトナーにおいて、該トナーに用いる樹脂100gをメタノールの10wt%水溶液100gに投入して、10分間煮沸し放置した後、溶液中のフェノール化合物が10ppm以下である電子写真トナー用樹脂。

【請求項4】 フェノール化合物がビスフェノールAである請求項3記載の電子写真トナー用樹脂。

【請求項5】 感光体上に静電潜像を形成し、少なくとも樹脂と添加剤から構成されるトナーで顕像化される画像形成方法において、感光体が有機感光体でトナーが請求項1記載のトナーであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項6】 感光体上に静電潜像を形成し、少なくとも樹脂と添加剤から構成されるトナーで顕像化される画像形成方法において、感光体が有機感光体で、トナーが請求項3記載の樹脂を用いることを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像現像に用いる電子写真用トナー及び樹脂並びに画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に電子写真法、静電写真法等の画像形成方法では、感光体上に静電潜像を形成し、その静電荷像上にトナーが現像され、そのトナー画像が紙上に転写され、トナーと紙の定着が行われ顕像化される。この画像形成方法において、感光体上に形成された静電荷像上に現像されたトナーが次いで紙へ転写されるが、この転写工程によりトナーの大半は紙上へ移る。しかし、微量のトナーは紙上へ転写されず、感光体上に残ってしまう。このため、このトナーを取り除くクリーニングを行うが、このクリーニングによっても感光体上のトナーを完全に除去することは難しく、微量のトナーは感光体上に接触した状態で残ることになる。そのため、次の現象が行われるまではこのトナーと感光体は接触したままの状態が保持される。

【0003】このように、感光体とトナーが接触した状態で長時間保持されることは、感光体にとって好ましい状態ではなく、感光体の機能が侵される可能性がある。

特に、接触した状態で高温高湿環境下に放置されると、感光体上のトナーとの接触部において、トナーからトナー中に含まれるフェノール化合物が感光体側へ移り、感光体を構成する電荷輸送層において、ホールがトラップされるようになるため、表面電荷が消えず残留電位が生じ、画像ボケ・地汚れ・画像流れ等の画像欠陥が発生し、画質を悪化させる問題が起こる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高温高湿環境下で、トナーと感光体が接触した状態で長時間保持されても、画像欠陥が発生しないトナー、トナー用樹脂及び、画像形成方法の提供をすることにある。

## 【0005】

【発明を解決するための手段】本発明は下記の構成よりなる。

【0006】(1)感光体上に静電潜像を形成し、該潜像を顕像化するための、少なくとも樹脂と添加剤から構成されるトナーであって、そのトナー100gをメタノールの10wt%水溶液100gに投入して、10分間煮沸し放置した後の溶液中のフェノール化合物が10ppm以下であることを特徴とする電子写真用トナー。

(2)フェノール化合物がビスフェノールAである上記(1)の電子写真用トナー。

【0007】(3)感光体上に静電潜像を形成し、該潜像を顕像化するための少なくとも樹脂と添加剤から構成されるトナーにおいて、該トナーに用いる樹脂100gをメタノールの10wt%水溶液100gに投入して、10分間煮沸し放置した後、溶液中のフェノール化合物が10ppm以下である電子写真トナー用樹脂。

【0008】(4)フェノール化合物がビスフェノールAである上記(3)の電子写真トナー用樹脂。

【0009】(5)感光体上に静電潜像を形成し、少なくとも樹脂と添加剤から構成されるトナーで顕像化される画像形成方法において、感光体が有機感光体でトナーが上記(1)のトナーであることを特徴とする画像形成方法。

【0010】(6)感光体上に静電潜像を形成し、少なくとも樹脂と添加剤から構成されるトナーで顕像化される画像形成方法において、感光体が有機感光体で、トナーが上記(3)の樹脂を用いることを特徴とする画像形成方法。

【0011】以下に、本発明について更に具体的に詳しく説明する。本発明者は、上記従来技術の問題点を解決するために検討を続けてきた結果、トナーに該トナー100gを、水とメタノールの溶液(水:90wt%,メタノール:10wt%)100g中に投入し、10分間煮沸し放置した後、溶液中のフェノール化合物量が10ppm以下であるものを用いることで、上記課題を解決しうることを見出し、本発明に至ったものである。

【0012】また、トナーを構成する結着樹脂が、該樹

脂100gを、水とメタノールの溶液（水：90wt％、メタノール：10wt％）100g中に投入し、10分間煮沸し放置した後に、溶液中のフェノール化合物量が10ppm以下であるものを用いることでも、改善効果が顕著である。そして、上記のトナー或いは樹脂からなるトナーを用いる画像形成方法において、有機感光体を用いることで、改善効果はより顕著になる。更に上記の溶出方法により、上記トナー或いはトナー構成樹脂から溶出するフェノール化合物が、ビスフェノールAであることが好ましい。

【0013】本発明に使用されるトナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤と帯電制御剤とから構成される。本発明において用いられる結着樹脂としては、公知のものすべて使用できる。例えばポリスチレン、ポリp-スチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン- $\beta$ -クロロスチレン共重合体、ステレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、ステレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロロメタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプロピル共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は芳香族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが単独あるいは混合して使用できる。そして、圧力定着用結着樹脂としては、公知のものすべて混合して使用できる。例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなどのポリオレフィン、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂等のオレフィン共重合体、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリビニルピロリドン、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸、マレイン酸変性フェノール樹脂、フェノール変性テルペン樹脂などが単独あるいは混合して使用でき、これらに限られるものではない。

【0014】本発明で用いられる着色剤としては、トナー用として公知のもの全て使用できる。例えば黒色の着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブラック、

ファネスブラック、ランプブラック等が使用できる。シアン着色剤として、例えばフタロシアニンブルー、メチレンブルー、ピクトリアブルー、メチルバイオレット、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー等が使用できる。マゼンタの着色剤として、例えばローダミン6Gレーキ、ジメチルキナクリドン、ウォッチングレッド、ローズベンガル、ローダミン6B、アリザリンレーキ等が使用できる。イエローの着色剤としては、例えばクロムイエロー、ベンジジンイエロー、ハンザイエロー、ナフトールイエロー、モリブデンオレンジ、キノリンイエロー、タートラジン等が使用でき、これらに限られるものではない。

【0015】本発明で用いられる帯電制御剤としては、トナー用として公知のもの全て使用できる。例えばニグロシン系染料、4級アンモニウム塩、アミノ基含有のポリマー、含金属アゾ染料、サリチル酸金属錯体化合物、フェノール化合物等が使用でき、これらに限られるものではない。

【0016】更に本発明では、上記結着樹脂、着色剤、帯電制御剤の他に、定着助剤を含有することもできる。これにより、定着ロールにトナー固着防止用オイルを塗布しない定着システム、いわゆるオイルレスシステムにおいても使用できる。定着助剤としては、公知のものすべて使用できる。例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、パラフィンワックス、アミド系ワックス、多価アルコールワックス、シリコンワニス等使用でき、これらに限られるものではない。

【0017】更に、必要に応じてトナーの熱特性、電気特性、物理特性を調整する目的で、各種の可塑剤（フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルなど）、抵抗調整剤（酸化錫、酸化鉛、酸化アンチモンなど）等の助剤を添加することも可能である。更に必要に応じて、前記の帯電制御剤、定着助剤、助剤等以外の添加剤を混合することもできる。該添加剤としては、例えばコロイダルシリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の流動付与部材がある。なお、流動付与部材としては、一次粒子の粒径が0.1 $\mu$ mより小さく、表面をシランカップリング剤や、シリコンオイル等で疎水化処理し、疎水化度40以上のものが望ましい。

【0018】本発明に使用されるキャリアは、一般に使用されている被覆又は未被覆キャリアでよく、代表的な材料としては、塩化ナトリウム、粒状シリコン、メチルメタクリレート、ガラス、二酸化けい素、鉄、銅、フェライト、ニッケル、コバルト及びそれらの混合物であり、これらの中から任意に選択された直径約10~500 $\mu$ mの粒子が望ましい。粒径が10 $\mu$ m未満の場合には、キャリアとトナーの分離効率が低下し、逆に500 $\mu$ mより大きい場合には、単位キャリア量当たりの表面積が低下し、好ましくない。

【0019】本発明に使用される感光体は、一般に電子写真用に使用されている有機感光体全てを用いることができ、導電性基体上に電荷発生機能と、電荷輸送機能とに機能分離された有機感光層が設けられているものである。

#### 【0020】

【発明の実施の形態】次に、実施例および比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0021】実施例1

フェノール化合物量が0.01ppmであるトナーを、下記有機感光体上に形成された静電潜像上に現像し、その状態で温度30℃、湿度90%を保った環境の部屋で1週間放置した。次に、この感光体上のトナーを除去し、感光体全面にトナーを現像する、いわゆるベタ画像を現像した。

#### 【0022】実施例2

フェノール化合物量が、0.01ppmである樹脂：90重量部を、カーボンブラック：10重量部、サリチル酸亜鉛塩：5重量部と混合し、スクリー直径100mmの1軸混練機で、混練条件は処理量10kg/h、回転数100r/min、混練温度150℃で熔融混練を行い、この混練物をジェットミル粉碎機により微粉碎し、更に分級して体積平均粒径が10μmの微粒子を得、該微粒子100重量部に対して疎水性シリカを0.5重量部添加混合してトナーを得た。このトナーを、下記有機感光体上に形成された静電潜像上に現像し、その状態で温度30℃、湿度90%を保った環境の部屋で1週間放置した。次に、この感光体上のトナーを除去し、感光体全面にトナーを現像する、いわゆるベタ画像を現像した。

#### 【0023】実施例3

フェノール化合物がビスフェノールAであり、その量が0.01ppmであるトナーを、下記有機感光体上に形成された静電潜像上に現像し、その状態で温度30℃、湿度90%を保った環境の部屋で1週間放置した。次に、この感光体上のトナーを除去し、感光体全面にトナーを現像する、いわゆるベタ画像を現像した。

#### 【0024】実施例4

フェノール化合物がビスフェノールAであり、その量が0.01ppmである樹脂：90重量部を、カーボンブラック：10重量部、サリチル酸亜鉛塩：5重量部と混合し、スクリー直径100mmの1軸混練機で、混練条件は処理量10kg/h、回転数100r/min、混練温度150℃で熔融混練を行い、この混練物をジェットミル粉碎機により微粉碎し、更に分級して体積平均粒径が10μmの微粒子を得、該微粒子100重量部に対して疎水性シリカを0.5重量部添加混合してトナーを得た。このトナーを、下記有機感光体上に形成された静電潜像上に現像し、その状態で温度30℃、湿度90

%を保った環境の部屋で1週間放置した。次に、この感光体上のトナーを除去し、感光体全面にトナーを現像する、いわゆるベタ画像を現像した。

#### 【0025】比較例1

フェノール化合物量が50ppmであるトナーを、下記有機感光体上に形成された静電潜像上に現像し、その状態で温度30℃、湿度90%を保った環境の部屋で1週間放置した。次に、この感光体上のトナーを除去し、感光体全面にトナーを現像する、いわゆるベタ画像を現像した。

#### 【0026】比較例2

フェノール化合物量が、50ppmである樹脂：90重量部を、カーボンブラック：10重量部、サリチル酸亜鉛塩：5重量部と混合し、スクリー直径100mmの1軸混練機で、混練条件は処理量10kg/h、回転数100r/min、混練温度150℃で熔融混練を行い、この混練物をジェットミル粉碎機により微粉碎し、更に分級して体積平均粒径が10μmの微粒子を得、該微粒子100重量部に対して疎水性シリカを0.5重量部添加混合してトナーを得た。このトナーを、下記有機感光体上に形成された静電潜像上に現像し、その状態で温度30℃、湿度90%を保った環境の部屋で1週間放置した。次に、この感光体上のトナーを除去し、感光体全面にトナーを現像する、いわゆるベタ画像を現像した。

#### 【0027】比較例3

フェノール化合物量が50ppmであるトナーを、センドラム上に形成された静電潜像上に現像し、その状態で温度30℃、湿度90%を保った環境の部屋で1週間放置した。次に、この感光体上のトナーを除去し、感光体全面にトナーを現像する、いわゆるベタ画像を現像した。

#### 【0028】比較例4

フェノール化合物量が、50ppmである樹脂：90重量部を、カーボンブラック：10重量部、サリチル酸亜鉛塩：5重量部と混合し、スクリー直径100mmの1軸混練機で、混練条件は処理量10kg/h、回転数100r/min、混練温度150℃で熔融混練を行い、この混練物をジェットミル粉碎機により微粉碎し、更に分級して体積平均粒径が10μmの微粒子を得、該微粒子100重量部に対して疎水性シリカを0.5重量部添加混合してトナーを得た。このトナーを、センドラム上に形成された静電潜像上に現像し、その状態で温度30℃、湿度90%を保った環境の部屋で1週間放置した。次に、この感光体上のトナーを除去し、感光体全面にトナーを現像する、いわゆるベタ画像を現像した。

【0029】ここで用いた有機感光体は、一般に電子写真用に使用されている有機感光体で、導電性基体上に電荷発生機能と、電荷輸送機能とに機能分離された有機感光層が設けられたものである。

【0030】フェノール化合物量の測定方法は、実施例及び比較例に示したトナー及び樹脂100gを、水とメタノールの溶液（水：90wt%，メタノール：10wt%）100gに投入し、10分間煮沸し放置した後、溶液中のフェノール化合物をGC/MSスペクトロメーター〔日立製作所製M-80B（カラム：Chemipack EP（ガスクロ工業））により分析し求めた。

【0031】評価は、画像欠陥の発生状況を画像ボケ・地汚れ・画像流れのそれぞれについて、5段階にランク付けを行った。表1にその結果を示す。（◎：非常に良好なレベル、○：良好なレベル、△：実用上使用可能なレベル、▲：実用上使用できないレベル、×：殆ど画像とならず、実用上使用できないレベル）。

【0032】この結果を見ると、フェノール化合物の溶出量が10ppm以下のトナー或いは樹脂を用いたトナーを用い、現像に有機感光体を用いた実施例1、2においては、良好なレベルの結果が得られた。そして、溶出するフェノール樹脂がビスフェノールAである実施例3、4については、更に良い結果が得られた。一方、フェノール化合物の溶出量が10ppmを超えるのトナー或いは樹脂を用いた、比較例1、2においては、画像欠陥の発生が著しく殆ど画像とならず、実用上使用できないレベルという結果となった。そして、静電荷像の現像にセレンドラムを用いた比較例3、4においても同様に、画像欠陥の発生が著しく殆ど画像とならず、実用上使用できないレベルという結果となった。

【0033】

【表1】

画像欠陥評価結果

		画像欠陥		
		画像ボケ	地汚れ	画像ながれ
実施例	1	○	○	○
	2	○	○	○
	3	◎	◎	◎
	4	◎	◎	◎
比較例	1	×	×	×
	2	×	×	×
	3	×	×	×
	4	×	×	×

\*【0034】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のトナー及びトナー用樹脂、即ち水とメタノールの溶液（水：90wt%，メタノール：10wt%）100gに、トナー或いはトナー用樹脂100gを投入し、10分間煮沸し放置した後、溶液中のフェノール化合物が10ppm以下であるものを用いることで、高温高湿環境下でトナーと感光体が接触した状態で長時間保持されても、画像欠陥の発生がない優れた品質の画像を得ることができる。そして、現像を有機感光体で行うことで、高温高湿環境下でトナーと感光体が接触した状態で長時間保持されても、画像欠陥の発生がない優れた品質の画像を得ることができる。更に、トナー及びトナー用樹脂から溶出するフェノール化合物が、ビスフェノールAであることで、高温高湿環境下でトナーと感光体が接触した状態で長時間保持されても、更に画像欠陥が発生しない優れた品質の画像を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 山下 裕士  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 木下 宜孝  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(6)

特開2000-137350

(72)発明者 五十嵐 正人  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 長谷川 久美  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

Fターム(参考) 2H005 AB09 CA30  
2H068 AA21